

XP-002210694

AN - 1987-344251 [21]

A - [001] 014 02& 038 06- 075 141 147 15- 151 18& 18- 19- 228 229 27- 307
308 310 318 321 326 331 456 461 476 506 509 511 541 546 597 599 623
629 654 684 721

AP - JP19860089880 19860421; JP19860089880 19860421; [Based on J62246959]

CPY - TORA

DC - A26 A85 L03

DR - 1541-U 1669-U 1778-U 1778-U 5085-U 5272-U

FS - CPI

IC - C08K3/04 ; C08K3/26 ; C08K3/30 ; C08K3/32 ; C08K3/34 ; C08L79/08

KS - 0004 0016 0020 0037 0057 0060 0066 0204 0205 0206 0226 1279 1283 1285
2217 2218 2220 2274 2278 2465 2545 2551 2553 2600 2658 2744

MC - A05-J01A A08-R01 A08-R03 A08-S04 A09-A03 A11-B12 L03-A02E

PA - (TORA) TORAY IND INC

PN - JP62246959 A 19871028 DW198749 011pp

- JP7037570B B2 19950426 DW199521 C08L79/08 010pp

PR - JP19860089880 19860421

XA - C1987-147002

XIC - C08K-003/04 ; C08K-003/26 ; C08K-003/30 ; C08K-003/32 ; C08K-003/34 ;
C08L-079/08

AB - J62246959 Antistatic resin compsn. contains (A) thermoplastic polymer matrix resin(s) used for injection moulding, selected from polyamide or polyether-imides of 35-90 pts.wt. (B) electroconductive carbon black with DBP oil absorption value of over 400 ml/100g, with nickel and vanadium total content of less than 200 ppm, of 0.5-3.0 pts.wt., (C) natural graphite flake powder of 2-18 wt.%, and (D) inorganic filler(s) selected from carboxylic or sulphuric acid salts, phosphoric acid salt of calcium, magnesium, barium, talc or mica of 5-40 wt.%. (B)+(C) is 4-20 wt.%.

- USE/ADVANTAGE - Injection moulding polyamide or polyether-imides have strong heat resistance and mechanical properties and low friction property. Useful for moulding mechanical parts. It often causes static electricity problems. This resin compsn. has improved high antistatic electricity property, with the other good properties.(0/0)

AW - POLYAMIDE IMIDE POLYETHER

AKW - POLYAMIDE IMIDE POLYETHER

IW - ANTISTATIC RESIN COMPOSITION MOULD MECHANICAL PART CONTAIN
THERMOPLASTIC POLYMER MATRIX RESIN ELECTROCONDUCTING CARBON BLACK
NATURAL GRAPHITE FLAKE POWDER INORGANIC FILL

IKW - ANTISTATIC RESIN COMPOSITION MOULD MECHANICAL PART CONTAIN
THERMOPLASTIC POLYMER MATRIX RESIN ELECTROCONDUCTING CARBON BLACK
NATURAL GRAPHITE FLAKE POWDER INORGANIC FILL

NC - 001

OPD - 1986-04-21

ORD - 1987-10-28

PAW - (TORA) TORAY IND INC

TI - Antistatic resin compsn. for moulding mechanical parts - contg.
thermoplastic polymer matrix resin(s), electroconductive carbon black,
natural graphite flake powder and inorganic filler(s)

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-246959

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)10月28日

C 08 L 79/08
 C 08 K 3/00
 //(C 08 K 3/00
 3:04
 3:26
 3:30
 3:32
 3:24
 3:34)

LRB
 CAD

A-2102-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全11頁)

⑮ 発明の名称 帯電防止性樹脂組成物

⑯ 特 願 昭61-89880

⑰ 出 願 昭61(1986)4月21日

⑱ 発 明 者 酒 井 孝 名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内
 ⑱ 発 明 者 伊 藤 紅 司 名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内
 ⑱ 発 明 者 平 塚 徹 名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内
 ⑲ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番地

明 細 書

～20重量%にすることを特徴とする帯電防止性樹脂組成物。

1. 発明の名称

帯電防止性樹脂組成物

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

2. 特許請求の範囲

本発明はポリアミドイミドあるいはポリエーテルイミドの帯電防止性樹脂組成物に関するものである。

(a) ポリアミドイミド、ポリエーテルイミドから選ばれる一種または二種以上の混合物からなる射出成形可能な樹脂

テリイミドの帯電防止性樹脂組成物に関するものである。

<従来の技術>

35～90重量%

近年、射出成形可能なポリアミドイミドあるいはポリエーテルイミド樹脂はその優れた耐熱性、機械的強度、摺動特性から機械部品等の射出成形用材料としての有用性が高まっている。

(b) DBP吸油量が400ml/100g以上で、かつニッケルとバナジウムの合計量が200ppm以下の導電性カーボンブラック

一方、導電性樹脂組成物として熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂に通常のカーボンブラック、通常の黒鉛および非導電性フィラーを混合、混練せしめた成形可能な樹脂組成物が特開昭59-96142号公報により知られている。

0.5～3.0重量%

(c) 天然鱗状黒鉛 2～18重量%

(d) カルシウム、マグネシウム、バリウムの炭酸塩、硫酸塩、リン酸塩、酸塩あるいはタルク、マイカから選ばれる一種または二種以上の混合物からなる無機充填材

<発明が解決しようとする問題点>

この特開昭59-96142号公報に記載された技術をポリアミドイミドあるいはポリエー

5～40重量%

とを含有し、かつ(b)および(c)成分の合計量を4

れた技術をポリアミドイミドあるいはポリエー

テルイミド樹脂に適用すると確かに帯電防止性は得られる。

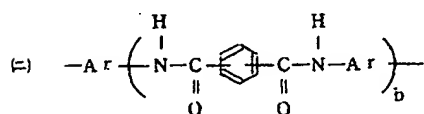
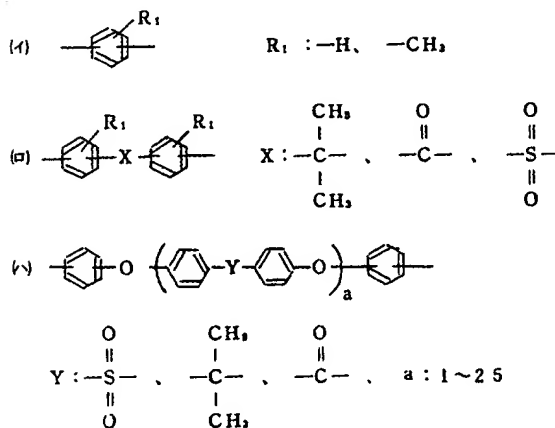
しかしながらもともと溶融粘度が極めて高く射出成形性に問題のあるこれらの樹脂は、かかる技術の適用、つまり帯電防止化により、射出成形性が一層悪くなり、無理な成形のため寸法安定性が損われ、また機械的強度も著しく損われてしまうなどの欠陥を有している。

よつて、帯電防止性を有しながら、従来より高いレベルの射出成形流動性、寸法安定性および機械的強度も同時に兼備えた樹脂組成物を提供することを課題として鋭意検討した結果、特定のカーボンブラック、特定の黒鉛、つまり鱗状黒鉛を比較的少量使用することにより、課題が達成されることを見出し、本発明に到達した。

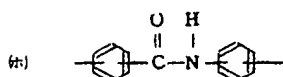
<問題点を解決するための手段>

本発明の目的は(a)ポリアミドイミド、ポリエーテルイミドから選ばれる一種または二種以上の混合物なる射出成形可能な樹脂35～90重量%、(b)DBP吸油量が400ml/100g以上

但し、Rは下記(i)～(v)の群から選ばれる官能基を示す。



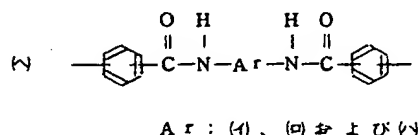
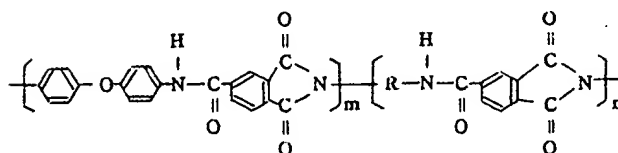
Ar: (i)、(ii)および(iii)、b: 1～100



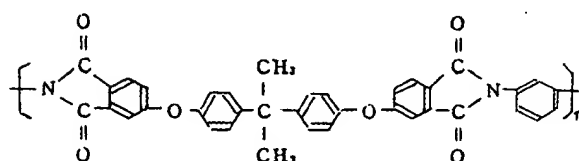
で、かつニッケルとバナジウムの合計量が200ppm以下の導電性カーボンブラック0.5～3.0重量%、(c)天然鱗状黒鉛2～18重量%、(d)カルシウム、マグネシウム、バリウムの炭酸塩、硫酸塩、リン酸塩、酸塩あるいはタルク、マイカから選ばれる一種または二種以上の混合物からなる無機充填材5～40重量%とを含有し、かつ(b)および(c)成分の合計量を4～20重量%にすることを特徴とする帯電防止性、耐熱樹脂組成物により達成された。

本発明が対象とする射出成形可能な樹脂とは下記3種の化学構造式のいずれかを主成分とする耐熱性樹脂から選ばれる一種または二種以上の混合物である。

(1) ポリアミドイミド



(2) ポリエーテルイミド



なお(1)～(3)式のnおよびmは10～1000なる整数を示す。

これらの樹脂の配合量は成形流動性および機械的強度を保つために、樹脂組成物中に35重量%以上必要とする。一方、本発明の他成分による帯電防止性、寸法安定性の付与のために該樹脂の配合量の上限は90重量%である。

次に本発明に使用する導電性カーボンブラックは、DBP吸油量が400ml/100g以上で、かつニッケルとバナジウムの合計量が200

ppm以下のものである。

一般的に使用されている導電性カーボンブラック中のニッケルとバナジウムの合計量は、1000ppmを超えているのが通常であるが、本発明においては、200ppm以下の導電性カーボンブラックを使用することが重要であり、特にバナジウム分80ppm以下、ニッケル分40ppm以下の範囲にあることが好ましい。

この合計量が200ppmを超えると、カーボンブラックの分散性が低下すると共に、組成物の機械的強度の低下のみならず、帯電防止効果の低下も著しい。

また、導電性カーボンブラックの表面積も重要な基本条件であり、DBP吸油量で表示すれば400ml/100g以上が必要である。ここで云うDBP吸油量とはASTM-D2414-79に規定された方法に従って測定した吸油量を意味する。このカーボンブラックのDBP吸油量が400ml/100gより小さくなると、十分な帯電防止性の組成物を得るにはカーボン

ブラックを多量に添加せねばならず、その分最終組成物としての成形性、機械的強度が損なわれるので好ましくない。本発明が対象とする導電性カーボンブラックについては、DBP吸油量の上限は特に制限はないが、製造上の都合から通常、750ml/100g以下のものが好ましく使用される。

該カーボンブラックの添加量は0.5～3.0重量%の範囲にあることが必要であり、さらに0.7～2.5重量%が好ましい。

上記導電性カーボンブラックの添加量が0.5重量%より少ないと、本発明対象の特定の黒鉛と併用しても実用できる範囲で帯電防止性を付与することが困難となり好ましくない。一方、3.0重量%より多くなると、組成物の成形流動性および機械的強度を十分に保つことが困難になり好ましくない。

次に本発明に使用する黒鉛として、天然鱗状黒鉛であることが必要である。一般に工業材料としての黒鉛はコークス、タール、ピッチなど

を高温で黒鉛化処理した人造黒鉛と天然黒鉛に大別される。さらに天然黒鉛は産地により鱗状黒鉛と土状黒鉛に分類される。本発明者らは天然鱗状黒鉛なる特定の黒鉛が次の理由によつて特に優れていることを見出した。

- (1) 人造黒鉛および土状黒鉛に比べ高い帯電防止効果を与える。
- (2) 本発明に適用される導電性カーボンブラックの分散を高める効果が最も高いため、カーボンブラック添加による成形性、機械的強度の低下を著しく軽減する。

本発明においては天然鱗状黒鉛の粒度は特に制限されないが、検鏡測定法による平均粒径が0.8～12μmのものが比較的好ましい。

また該黒鉛の添加濃度は2～18重量%の範囲にあることが必要である。2重量%未満では黒鉛自体による帯電防止性増大効果はもとより、導電性カーボンブラックの分散性を十分に高めることも困難である。

一方、18重量%を越えると導電性カーボン

ブラックが0.5重量%未満でも黒鉛自体によつて、十分高い帯電防止性が付与されるが、射出成形における配向の影響を増大せしめ、成形品の寸法安定性を低下させるので好ましくない。この影響は例えば、成形品の線膨張係数が樹脂組成物の流れ方向と流れと垂直方向との差が大きくなるかたちで現われ、高い寸法精度を要求する精密成形品の実用的価値を損なわしめる。

さらに本発明が対象とする導電性カーボンブラックと天然鱗状黒鉛の合計量については4～20重量%の範囲にあることが必要である。該合計量が4重量%未満である場合において、カーボンブラックの占める割合が少ない場合は、帯電防止性が不十分であり、カーボンブラックの占める割合が多い場合は帯電防止性が十分でも、黒鉛が少な過ぎるために導電性カーボンブラックの分散性が悪く、射出成形性および機械的強度が著しく損なわれる。また該合計量が20重量%を超すと、射出成形における配向の悪影響が増大し、かつ成形品の機械的強度レベ

ルも大巾に低下するので好ましくない。

次に、本発明の樹脂組成物の第4成分として、カルシウム、マグネシウム、バリウムの炭酸塩、硫酸塩、リン酸塩、珪酸塩あるいはタルク、マイカから選ばれる一種または二種以上の混合物からなる無機充填材を5～40重量%必要とする。本発明の樹脂組成物においてはかかる無機充填材は射出成形品に高い寸法安定性を与えるために必要である。また、かかる無機充填材は導電性カーボンブラックと黒鉛の帯電防止効果を高める作用がある他、剛性や耐熱性を高める点でも有用である。これら無機充填材の添加量は要求性能に応じて適当に決める必要があるが、一般には5～40重量%の範囲が必要である。5重量%未満では寸法安定化効果は乏しく、また40重量%を越えると機械的強度の維持は困難となる。

また、かかる無機充填材の粒径は特に制限はないが、多くの場合50 μ 以下の平均粒径のものが好適である。

ポリアリルサルホン、ポリアリレート、ポリエーテルエーテルケトン、射出成形可能なポリイミドなどの公知の熱可塑性重合体を併用してもよい。

本発明の樹脂組成物は以上記述した成分原料を混合、混練することによつて得られる。混練には通常の方法、例えばパンバリーミキサー等によるバッチ式混練で混練後粉砕するか、あるいはヘンシエルミキサーでドライブレンダー後、押出機で連続的に混練押出してペレットに成形するか、または粉砕して不定形粒状にする方法が採用できる。

<実施例>

次に実施例により詳細に説明する。

実施例および比較例に記す体積固有抵抗および線膨張率の等方性の測定方法は次のとおりである。

(1) 体積固有抵抗

東亜エレクトロニクス(株)製のウルトラメゴームメーター、SM-10E型を用いて、

さらに当然ながら、本発明の樹脂組成物においては、上記4成分の他に、適当な他の充填材、熱安定剤を添加して、強化、熱膨張抑制、撓動性増大、耐熱性向上、寸法安定化増大等の効果を与えることもできる。この追加添加され得る充填材としては、特に限定しないが耐熱性の優れた繊維材料や固体微粉末が有効である。繊維材料としては硝子繊維、カーボン繊維、スチール繊維、黄銅繊維、チタン酸カリウムウイスキー等の耐熱、耐久性の優れたものが用いられる。また、固体微粉末としては、コロイダルシリカ、石英粉末、二硫化タングステン、二硫化モリブデン、窒化ホウ素、フェライト粉末、マグネタイト粉末等が用いられる。これら充填材のうちカーボン繊維、スチール繊維、黄銅繊維は帯電防止性の面から導電性カーボンブラックおよび黒鉛を本発明の添加範囲内において減少させ得る効果がある。

また、本発明の樹脂組成物に対して、少量であれば、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、

射出成形した直径40 ϕ 、厚さ3 ϕ の円板を面荷重5 kg/cm^2 、加電圧1000V、雰囲気23 $^{\circ}\text{C}$ 、60%RHで測定する。

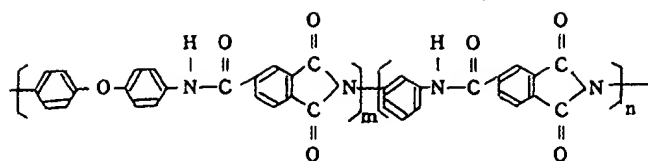
(2) 線膨張率の等方性

フィルムゲートの金型で射出成形したサイズ30 ϕ 角、厚さ3 ϕ の平板の中央部分から断面3 ϕ 角、長さ16 ϕ の角柱を樹脂の流れ方向と流れと直角方向に切出す。(1枚の平板からテストピース1本作成)このテストピースの長さ方向の線膨張率を理学電機製の熱機械解析装置(TMA)を用いて、昇温速度1 $^{\circ}\text{K}/\text{min}$ 、測定温度範囲30～80 $^{\circ}\text{C}$ の条件で測定する。線膨張率の等方性は樹脂の流れ方向の線膨張率と流れと直角方向の線膨張率との差で表示し、この差が小さい程、寸法安定性が大きいと判定する。

なお実施例1～7、比較例1～8の組成を表-1に、その物性測定結果を表-2に、実施例8～19、比較例9～14の組成を表-3に、その物性測定結果を表-4にそれぞれ示した。

実施例 1

次の化学構造式で示されるポリアミドイミド (PAI) 粉末



$$m/n = 70/30 \text{ モル比}$$

3.5 kg と DBP 吸油量 480 ml/100g、ニッケル分 15 ppm、バナジウム分 50 ppm なる導電性カーボンブラック (ライオンアクソ製、EC-DJ 600) 0.15 kg と天然鱗状黒鉛 (CP、日本黒鉛工業製) 1.5 kg と炭酸カルシウム粉末 (KSS-1000、金平鉱業製) 2.4 kg とガラス繊維 (チヨップド・ストランド、TN-101、日本硝子電気製) 2.45 kg とを 50 l のドラムタンブラーで 10 分間均一に混合した後、45 mm/φ 2 軸押出機 (PCM-45、池貝鉄工製) を用いて、シリンダー温度 335℃ 設定、スク

かつ強度、寸法安定性も成形材料として充分なものであった。

実施例 2

実施例 1 において、PAI 配合量、炭酸カルシウム添加量およびガラス繊維配合量を表 1 に示すごとくに変えて組成物を得、実施例 1 と同様に試験した。結果を表 2 に示すごとく、成形材料として十分なものであった。

実施例 3

実施例 1 において PAI を 9.0 kg に、黒鉛を 0.35 kg に、炭酸カルシウムを 0.5 kg に変更し、かつガラス繊維無添加とした以外は実施例 1 と同様に試験したところ、表 2 に示すごとく、成形流動性が良く、帯電防止性、強度、寸法安定性も成形材料として充分なものであった。

比較例 1

実施例 1 において PAI 配合量を 3.0 kg、炭酸カルシウム 2.7 kg、ガラス繊維 2.65 kg に変えた場合、タンブラーで混合した配合物を、2 軸押出機のシリンダー温度を 345℃ に高く設

リユー回転数 80 rpm で混練押出し、ホットカットにてペレット状にした。得られたペレットを 75 TON 射出成形機 (サイキャップ、住友重機械工業製) でシリンダー温度 328℃、金型温度 160℃、射出圧力 1000 kg/cm² の条件により、体積固有抵抗試験片 (直径 40 mm、厚さ 3 mm 円板)、1 号ダンベル (ASTM-D-638)、曲げ弾性率測定試験片 (130 mm × 12.4 mm × 3 mm)、線膨張率測定試験片 (30 mm × 30 mm × 3 mm、正方形板) を成形し、帯電防止性能として体積固有抵抗 (RV) を、強度として引張強度 (TS)、および曲げ弾性率 (FM) を、寸法安定性の目安として線膨張率等の等方性 (ELE) を測定した。表 1 に示すごとく得られた組成物は成形流動性が実用上可であり、RV は平均値 $8 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ を示し、バラッキ範囲 ($n = 50$) $7 \times 10^4 \sim 9 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ で実用上十分に均一であり、TS 800 kg/cm²、FM $22 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ 、ELE $0.02 \times 10^{-3}/^\circ\text{C}$ を示し、帯電防止性に優れ、

定して、ようやくホットカットにてペレット状になるも、テストピースの射出成形の流動性が悪く、成形不可であった。

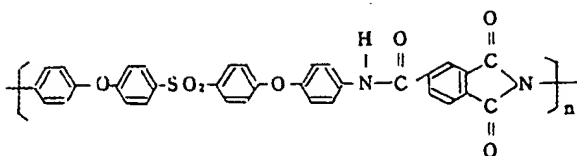
比較例 2

実施例 1 において PAI 配合量を 9.2 kg、導電性カーボンブラック 0.10 kg、黒鉛 0.20 kg、炭酸カルシウム 0.5 kg、ガラス繊維無添加に、それぞれ変えた場合の組成物は表 2 に示すごとく RV のバラッキ範囲が大きく、かつ ELE が大きいため、寸法安定性も悪く、成形材料として実用的価値の乏しいものであった。

実施例 4

下記化学構造式の PAI 粉末 7.0 kg と DBP 吸油量 420 ml/100g、ニッケル分 40 ppm、バナジウム分 140 ppm なる導電性カーボンブラック 0.2 kg と天然鱗状黒鉛 (CSP、日本黒鉛工業製) 0.8 kg と硫酸カルシウム二水和物 (半井化学薬品製) の微粉末 2.0 kg とを 50 l のドラムタンブラーで 10 分間均一に混合した後、以下、実施例 1 と同条件で混練押出

し、成形、評価を行つた。



結果は表-2に示すごとく、得られた組成物は帯電防止性に優れ、強度レベル、寸法安定性も高く実用価値の高いものであつた。

比較例 3

実施例 4 において、導電性カーボンブラックの DBP 吸油量を 350 ml/100g に変えた以外は実施例 4 と同様に混練り押出し、各試験片を成形し、測定した。結果は表-2に示すごとく、帯電防止性は一応認められるもののバラツキが大きく、実用上不満足なものであつた。

比較例 4

実施例 4 において導電性カーボンブラック中のニッケルとバナジウムの合計量を 300 ppm に変えた以外は実施例 4 と同様に試験した。結果を表-2に示すごとく、カーボンブラックの

比較例 6

実施例 5 において導電性カーボンブラック添加量を 0.35 kg、黒鉛を 1.35 kg、タルク配合量を 6 kg にそれぞれ変えた以外は実施例 5 と同様に試験したところ、成形流動性が悪く強度も著しく低いものであつた。

実施例 7

実施例 1 において、PAI 配合量を 8.0 kg、導電性カーボンブラック添加量を 0.10 kg、黒鉛添加量を 1.0 kg、炭酸カルシウム 2.4 kg をマイカ（スズライト・マイカ 325-HK、マリエタリソースインターナショナル社製）0.9 kg、ガラス繊維配合量を無添加にそれぞれ変えた他は実施例 1 と同様に試験した。結果を表-2に示すごとく、成形性、帯電防止性、強度、寸法安定性が成形材料として充分満足すべきものであつた。

比較例 7 および 8

実施例 7 において、黒鉛の種類を天然土状（AP、日本黒鉛工業製）あるいは人造黒鉛粉

分散性が悪いために成形流動性が悪く、体積固有抵抗のバラツキが大きく、寸法安定性も低いものであつた。

実施例 5

実施例 1 において PAI 配合量を 8.0 kg、導電性カーボンブラック添加量を 0.05 kg、黒鉛を 1.0 kg、炭酸カルシウム 2.4 kg をタルク

（MST、竹原化学製）0.95 kg、ガラス繊維を無添加に、それぞれ変えた以外は実施例 1 と同様に試験した。評価結果を表-2に示す。帯電防止性はやや低いが、バラツキが少ないために実用範囲にあり、強度レベルおよび寸法安定性は充分なものであつた。

実施例 6

実施例 5 において導電性カーボンブラックを 0.30 kg、タルク配合量を 0.70 kg にそれぞれ変えた他は実施例 5 と同様に試験した。表-2に示すごとく、得られた組成物は帯電防止性と寸法安定性に優れ、成形流動性、強度も実用上問題ないものであつた。

末（日本カーボン製 SEG-RH 丸棒の粉砕品）に変えた他は実施例 7 と同様に試験し、結果を表-2に示す。いずれの組成物も帯電防止性が低く、線膨張率の等方性からみて精密成形用の組成物としては寸法安定性が不十分であつた。

表 - 1

No.	耐熱性樹脂 (A)		導電性カーボンブラック(B)			黒鉛 (C)		(B) + (C) 添加量 (%)	第4成分 (D)		ガラス繊維 配合量 (%)
	種類	配合量 (%)	DBP 吸 油量 (mg/ 100g)	Ni+V 合計量 (ppm)	添加量 (%)	種類	添加量 (%)		種類	添加量 (%)	
比較例 1	ポリ アミド イミド	※30	480	65	1.5	天然鱗状	1.5	16.5	炭酸カルシウム	27	26.5
実施例 1		35	480	65	1.5	"	1.5	16.5	"	24	24.5
" 2		50	480	65	1.5	"	1.5	16.5	"	12	11.5
" 3		90	480	65	1.5	"	3.5	5.0	"	5	—
比較例 2		※92	480	65	1.0	"	2.0	3.0	"	5	—
比較例 3	"	70	※350	185	2.0	"	8	10	硫酸カルシウム	20	—
実施例 4		70	420	180	2.0	"	8	10	"	20	—
比較例 4		70	410	※300	2.0	"	8	10	"	20	—
比較例 5	"	80	480	65	※0.3	"	10	10.3	タルク	9.7	—
実施例 5		80	480	65	0.5	"	10	10.5	"	9.5	—
" 6		80	480	65	3.0	"	10	13.0	"	7.0	—
比較例 6		80	480	65	※3.5	"	10	13.5	"	6.5	—
比較例 7	"	80	480	65	1.0	※天然土状	10	11	マイカ	9	—
実施例 7		80	480	65	1.0	天然鱗状	10	11	"	9	—
比較例 8		80	480	65	1.0	※人造黒鉛	10	11	"	9	—

※印：本発明の範囲外の条件を示す。 (注) ※はすべて重量%である。

表 - 2

No.	成形 流動性	体積固有抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)		引張強度 (kg/cm^2)	曲げ弾性率 $\times 10^4$ (kg/cm^2)	線膨張率の等方 性 $\times 10^{-5}$ ($^{\circ}\text{C}$)
		平均値	バラツキ範囲			
比較例 1	不可	8×10^4	$1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$	(テストピース成形不可のため測定せず)		
実施例 1	可	8×10^4	$7 \times 10^4 \sim 9 \times 10^4$	800	22	0.02
" 2	可	5×10^5	$4 \times 10^5 \sim 6 \times 10^5$	960	20	0.02
" 3	良	7×10^5	$2 \times 10^5 \sim 9 \times 10^5$	1450	8.7	0.03
比較例 2	良	5×10^{11}	$1 \times 10^{10} \sim 3 \times 10^{13}$	1000	6.4	0.11
比較例 3	良	9×10^9	$1 \times 10^8 \sim 4 \times 10^{11}$	840	12	0.04
実施例 4	良	7×10^4	$8 \times 10^3 \sim 9 \times 10^4$	1300	9.5	0.02
比較例 4	不可	3×10^5	$5 \times 10^4 \sim 2 \times 10^7$	830	11	0.09
比較例 5	良	3×10^{12}	$6 \times 10^{10} \sim 5 \times 10^{14}$	1250	9.6	0.06
実施例 5	良	7×10^9	$5 \times 10^9 \sim 9 \times 10^9$	1620	9.2	0.02
" 6	可	4×10^3	$2 \times 10^3 \sim 7 \times 10^3$	1150	10	0.02
比較例 6	不可	4×10^3	$7 \times 10^2 \sim 4 \times 10^6$	580	12	0.05
比較例 7	良	4×10^{12}	$4 \times 10^{11} \sim 9 \times 10^{12}$	890	13	0.09
実施例 7	良	6×10^6	$3 \times 10^4 \sim 9 \times 10^6$	1320	12	0.03
比較例 8	可	7×10^{11}	$1 \times 10^{10} \sim 3 \times 10^{12}$	980	14	0.07

実施例 8

実施例 5 において、PAI 配合量を 7.5 ㎏、導電性カーボンブラック添加量を 0.25 ㎏、黒鉛添加量を 0.20 ㎏、タルク 0.95 ㎏をリン酸カルシウム（第三）（半井化学薬品製）の微粉末 205 ㎏に、それぞれ変えた他は実施例 5 と同様に試験した。表一 4 に示すごとく、得られた組成物は帯電防止性および寸法安定性に優れ、成形流動性および引張強度も実用に耐えるものであつた。

実施例 9

実施例 5 において、PAI 配合量を 7.5 ㎏、導電性カーボンブラック添加量を 0.20 ㎏、黒鉛添加量を 1.8 ㎏に、タルク 0.95 ㎏を炭酸マグネシウム（塩基性）（半井化学薬品製）の粉末 0.50 ㎏に、それぞれ変えた他は実施例 5 と同様に試験した。得られた組成物は表一 4 に示すごとく、物性バランスに優れ、成形材料として充分なものであつた。

比較例 9

成物は表一 4 に示すごとく、成形材料として満足なものであつた。

実施例 11

実施例 10 において、PAI 配合量を 6.5 ㎏、導電性カーボンブラック添加量(B)を 0.20 ㎏に、黒鉛添加量(C)を 1.8 ㎏に、炭酸バリウム粉末 2.10 ㎏を硫酸マグネシウム無水物（半井化学薬品製）の粉末 1.50 ㎏に、それぞれ変更した他は実施例 10 と同様に試験した。表一 4 に結果を示すごとく、得られた組成物は帯電防止性に優れ、強度レベル、寸法安定性も問題ないのであつた。

比較例 11

実施例 10 において、導電性カーボンブラック添加量(B)を 0.050 ㎏に、黒鉛添加量(C)を 0.20 ㎏ (B) + (C) 0.25 ㎏に、炭酸バリウム粉末を 2.25 ㎏に、それぞれ変えた他は実施例 10 と同様に試験した。得られた組成物は表一 4 に示すごとく帯電防止性が不十分であつた。

比較例 12

実施例 8 において、黒鉛を 0.15 ㎏、リン酸カルシウム（第三）の配合量を 2.1 ㎏に、それぞれ変えた他は実施例 8 と同様に実施した。この結果、表一 4 に示すごとく、導電性カーボンブラックの分散性が悪いために体積固有抵抗値のバラッキが大きく、寸法安定性も不充分なものであつた。

比較例 10

実施例 9 において導電性カーボンブラック添加量を 0.10 ㎏、黒鉛添加量を 1.9 ㎏に、それぞれ変更した他は実施例 9 と同様に実施した。得られた組成物は流動性が良好なるも、線膨張率の等方性が低いため、成形材料としては不充分なものであつた。

実施例 10

実施例 8 において、導電性カーボンブラックを 0.15 ㎏に、黒鉛添加量を 0.25 ㎏に、リン酸カルシウム粉末 205 ㎏を炭酸バリウム粉末（半井化学薬品製）2.10 ㎏に、それぞれ変更した他は実施例と同様に試験した。得られた組

実施例 11 において、導電性カーボンブラック添加量(B)を 0.30 ㎏ (B) + (C) 2.1 ㎏に、硫酸マグネシウム粉末を 1.40 ㎏に変更した他は実施例 11 と同様に実施した。得られた組成物は表一 4 に示すごとく、帯電防止性が優れるも、強度レベルおよび寸法安定性も低く、成形材料として不充分なものであつた。

実施例 12 ~ 16

実施例 5 において、導電性カーボンブラックを 0.15 ㎏、黒鉛添加量を 0.65 ㎏に、第 4 成分として、半井化学薬品製の粉末化~~した~~硫酸バリウム粉末（実施例 12）、リン酸マグネシウム（第一）粉末（実施例 13）、リン酸バリウム（メタ）粉末（実施例 14）、ケイ酸カルシウム粉末（実施例 15）、ケイ酸マグネシウム粉末（実施例 16）のいずれかを 1.20 ㎏に、それぞれ変更した他は、実施例 5 と同様に試験した。結果を表一 4 に示すごとく、得られた組成物はいずれも物性バランスよく、射出成形材料として充分なものであつた。

実施例 17

実施例 10 において、PAI 配合量を 8.7 kg に、黒鉛添加量を 0.65 kg に、炭酸バリウム 2.1 kg を炭酸カルシウム粉末 0.50 kg に、それぞれ変更した他は実施例 10 と同様に実施したところ、得られた組成物は表 4 に示すごとく、物性バランスに優れ、成形材料として適足なものであつた。

比較例 13

実施例 17 において、PAI を 8.9 kg に、炭酸カルシウム添加量を 0.30 kg に、それぞれ変えた他は実施例 17 と同様に試験したところ、表 4 に示すごとく、寸法安定性が悪く、成形材料として不十分なものであつた。

実施例 18

実施例 17 において、PAI 配合量を 5.2 kg に、炭酸カルシウム添加量を 4.0 kg に、それぞれ変更した他は実施例 17 と同様に実施した。表 4 に示すごとく、得られた組成物は帯電防止性、強度が十分で、かつ寸法安定性にとくに

優れ、成形材料として好ましいものであつた。

比較例 14

実施例 18 において、PAI 配合量を 4.7 kg に、炭酸カルシウム添加量を 4.5 kg に、それぞれ変更した他は実施例 18 と同様に試験したところ、表 4 に示すごとく、強度レベルが成形材料として不十分なものであつた。

実施例 19

下記化学構造式を有するポリエーテルイミド粉末 5.5 kg と DBP 吸油量 480 ml/100g、ニッケル分 15 ppm、バナジウム分 50 ppm なる導電性カーボンブラック（ライオンアクト製、EC-DJ 600）0.20 kg と天然鱗状黒鉛（CSP、日本黒鉛工業製）1.0 kg とクルク粉末（MST、竹原化学製）0.8 kg とガラス繊維（テヨップド・ストランド、TN-102、日本硝子電気製）2.5 kg とを 50 l のドラムタンブラーで 10 分間均一に混合した後、30 mm/φ 2 軸押出機（PCM-30、池貝鉄工製）を用いてシリンダー温度 350℃ 設定、スクリュー

回転数 70 rpm で混練押出し、ホットカットにてペレット状にした。得られたペレットを 75 TON 射出成形機（サイキャップ、住友重機械工業製）でシリンダー温度 365℃、金型温度 95℃、射出圧力 1050 kg/cm² の条件により、実施例 1 と同じテストピースを成形し測定した。

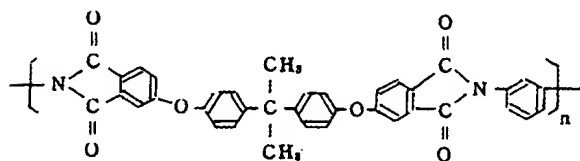


表 4 に示すごとく得られた組成物は成形流動性、帯電防止性、強度および寸法安定性について、バランスよく、いずれも十分なレベルに保たれており、成形材料として優れたものであつた。

表 - 3

No.	耐熱性樹脂 (A)		導電性カーボンブラック (B)			黒鉛 (C)		(B)+(C) 添加量 (%)	第4成分 (D)		ガラス繊維 配合量 (%)
	種類	配合量 (%)	DBP吸油量 (cc/100g)	Ni+V 合計量 (ppm)	添加量 (%)	種類	添加量 (%)		種類	添加量 (%)	
比較例 9	ポリアミド イミド	75	480	65	2.5	天然鱗状	※ 1.5	4.0	リン酸カルシウム	21	—
実施例 8		75	480	65	2.5	"	2.0	4.5	"	20.5	—
" 9		75	480	65	2.0	"	1.8	2.0	炭酸マグネシウム	5	—
比較例 10		75	480	65	1.0	"	※ 1.9	2.0	"	5	—
比較例 11	"	75	480	65	0.5	"	2	※ 2.5	炭酸バリウム	22.5	—
実施例 10		75	480	65	1.5	"	2.5	4.0	"	21.0	—
" 11		65	480	65	2.0	"	1.8	2.0	硫酸マグネシウム	15.0	—
比較例 12		65	480	65	3.0	"	1.8	※ 2.1	"	14.0	—
実施例 12	"	80	480	65	1.5	"	6.5	8.0	硫酸バリウム	12	—
" 13		80	480	65	1.5	"	6.5	8.0	リン酸マグネシウム	12	—
" 14		80	480	65	1.5	"	6.5	8.0	リン酸バリウム	12	—
" 15		80	480	65	1.5	"	6.5	8.0	ケイ酸カルシウム	12	—
" 16		80	480	65	1.5	"	6.5	8.0	ケイ酸マグネシウム	12	—
比較例 13		89	480	65	1.5	"	6.5	8.0	炭酸カルシウム	※ 3.0	—
実施例 17	"	87	480	65	1.5	"	6.5	8.0	"	5.0	—
" 18		52	480	65	1.5	"	6.5	8.0	"	4.0	—
比較例 14		47	480	65	1.5	"	6.5	8.0	"	※ 4.5	—
実施例 19	ポリエーテル イミド	55	480	65	2.0	"	1.0	12.0	タルク	8	25

※印：本発明の範囲外の条件を示す。

(注) ※はすべて重量%である。

表 - 4

No.	成形 流動性	体積固有抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)		引張強度 (kg/cm^2)	曲げ弾性率 $\times 10^4$ (kg/cm^2)	線膨張率の等方 性 $\times 10^{-5}$ ($1/^\circ\text{C}$)
		平均値	バラツキ範囲			
比較例 9	可	5×10^{10}	$2 \times 10^9 \sim 4 \times 10^{12}$	780	17	0.09
実施例 8	可	7×10^9	$3 \times 10^8 \sim 8 \times 10^9$	1000	14	0.03
" 9	良	3×10^9	$1 \times 10^8 \sim 5 \times 10^9$	1250	13	0.03
比較例 10	良	8×10^9	$5 \times 10^8 \sim 9 \times 10^9$	960	16	0.10
比較例 11	良	3×10^{10}	$1 \times 10^{11} \sim 5 \times 10^{14}$	1200	12	0.03
実施例 10	良	8×10^7	$3 \times 10^7 \sim 8 \times 10^7$	1050	15	0.02
" 11	可	4×10^9	$2 \times 10^8 \sim 5 \times 10^9$	990	17	0.04
比較例 12	可	8×10^9	$5 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{10}$	720	18	0.10
実施例 12	良	7×10^9	$5 \times 10^8 \sim 8 \times 10^9$	1100	13	0.02
" 13	良	8×10^9	$6 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{10}$	1050	14	0.02
" 14	良	7×10^9	$4 \times 10^8 \sim 2 \times 10^{10}$	1070	14	0.02
" 15	良	5×10^9	$2 \times 10^8 \sim 9 \times 10^9$	1090	14	0.02
" 16	良	9×10^9	$6 \times 10^8 \sim 3 \times 10^{10}$	990	15	0.02
比較例 13	良	7×10^{10}	$2 \times 10^{10} \sim 3 \times 10^{11}$	1300	9.6	0.12
実施例 17	良	3×10^9	$1 \times 10^8 \sim 8 \times 10^9$	1240	11	0.04
" 18	可	4×10^9	$2 \times 10^8 \sim 7 \times 10^9$	860	19	0.02
比較例 14	不可	2×10^9	$1 \times 10^8 \sim 4 \times 10^9$	590	20	0.02
実施例 19	良	5×10^9	$4 \times 10^8 \sim 6 \times 10^9$	1250	9.2	0.02

< 発明の効果 >

本発明により、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミドの機械的強度の低下を少なくして、かつ高い帯電防止性と優れた寸法安定性を有する樹脂組成物を得ることができるので、従来の耐熱性帯電防止性樹脂組成物の場合とは異なり、特に精密射出成形用材料として優れた組成物を提供できる。従つて、本発明の樹脂組成物は各種の用途に適用することができる。例えば、VTR、ビデオディスク、コンパクトディスク等における光・磁気応用機器、またOA機器やその他一般工業用機器等の摺動部品において、帯電防止性が要求される種々のメカ部品用成形材料として、さらに特殊な用途では複写機の紙分離ツメ用成形材料など、多くの分野において利用することができる。

特許出願人 東 レ 株 式 会 社